

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302226

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
C08L 63/00
C09D163/00
C09D179/08

(21)Application number : 08-116164

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.1996

(72)Inventor : HIRATA TOMOHIRO
SUZUKI KENJI**(54) POLYAMIDE-IMIDE RESIN COMPOSITION AND COLD-SETTING HEAT-RESISTANT COATING WITH HIGH ADHESIVENESS****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition excellent in cold curability, wearing resistance, and adhesiveness and to provide a cold-setting heat-resistant coating having high adhesiveness and excellent storage stability.

SOLUTION: This composition comprises 100 pts.wt. polyamide-imide resin (A) having an acid value of 5-50KOHmg/g and 1-50 pts.wt. bisphenol A epoxy resin (B) having an epoxy equivalent of 180-700. The resin (A) is obtained by reacting (a) a polycarboxylic acid having an acid anhydride group and a basicity of 3 or higher, (b) an aliphatic dicarboxylic acid, (c) an aromatic diisocyanate or an aromatic diamine, and (d) a lactam. The (a)/(b) ratio is 4/6 to 9/1 by equivalent. The ingredient (c) is used in such an amount that the ratio of the sum of the isocyanate and amino groups to that of the carboxyl and acid anhydride groups contained in the ingredients (a) and (b) is 8-16. The amount of the ingredient (d) is 0.1-20wt.% based on the ingredients (a), (b), and (c). The coating is obtained by dissolving the composition in an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9-302226

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I			技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R C		C 0 8 L 79/08	L R C		
	63/00	N K A		63/00	N K A	
C 0 9 D 163/00	P K G		C 0 9 D 163/00	P K G		
	179/08	P M C		179/08	P M C	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-116164

(22) 出願日 平成8年(1996)5月10日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 平田 知広

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 鈴木 賢二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 ポリアミドイミド樹脂組成物および低温硬化型高密着性耐熱塗料

(57) 【要約】

【課題】 低温硬化性および耐摩耗性、さらには密着性に優れた樹脂組成物を提供し、かつ塗料の保存安定性に優れた低温硬化型高密着性耐熱塗料を提供する。

【解決手段】 (A) (a) 酸無水物基を有する3価以上のポリカルボン酸、(b) 2価の脂肪族ジカルボン酸、(c) 芳香族ジイソシアネートまたは芳香族ジアミンおよび(d) ラクトムを、(a) と (b) の配合割合((a)/(b)) が当量比で4/6~9/1であり、

(c) の配合割合が(a) と (b) のカルボキシル基および酸無水物基の総数に対するイソシアネート基およびアミノ基の総数の比が8~16であり、かつ(d) の配合割合が(a)、(b) および(c) の総重量に対して0.1~20重量%となるように反応させて得られる、酸価が5~50KOHmg/gのポリアミドイミド樹脂100重量部および(B) エポキシ樹脂1~50重量部を含有してなる樹脂組成物、前記エポキシ樹脂がエポキシ当量180~700のビスフェノールA型エポキシ樹脂である樹脂組成物、ならびに前記樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなる低温硬化型高密着性耐熱塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (a) 酸無水物基を有する 3 価以上のポリカルボン酸、(b) 2 価の脂肪族ジカルボン酸、(c) 芳香族ジイソシアネートまたは芳香族ジアミンおよび (d) ラクトムを、(a) と (b) の配合割合 ((a)/(b)) が当量比で 4/6~9/1 であり、

(c) の配合割合が (a) と (b) のカルボキシル基および酸無水物基の総数に対するイソシアネート基およびアミノ基の総数の比が 8~16 であり、かつ (d) の配合割合が (a)、(b) および (c) の総重量に対して 0.1~20 重量%となるように反応させて得られる、酸価が 5~50 KOHmg/g のポリアミドイミド樹脂 100 重量部ならびに (B) エポキシ樹脂 1~50 重量部を含有してなる樹脂組成物。

【請求項 2】 エポキシ樹脂がエポキシ当量 180~700 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなる低温硬化型高密着性耐熱塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物およびこれを用いた低温硬化型高密着性耐熱塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、機械的および電気的特性、耐溶性などに優れているため、各種基材のコート剤としてエナメル線用ワニス、耐熱塗料などに広く利用されている。しかしながら、これらの優れた特性を得るためには、通常、250℃以上の高温で硬化を行わなければならない。一方、耐熱塗料の分野においては、生産性の向上や硬化時に生じる基材の寸法変動を低減するために、硬化温度の低下が望まれている。ポリアミドイミド樹脂の硬化温度を低くする方法として、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、イソシアネートなどの硬化剤の添加が検討されているが、ポリアミドイミド樹脂の残存カルボキシル基、イソシアネート基またはアミノ基と室温でも一部反応し、塗料の保存安定性が悪くなるという問題があった。また、その塗膜形成過程において、ポリアミドイミド樹脂と硬化剤との硬化反応およびその後、冷却による塗膜収縮によって、内部応力が発生し、基材から剥離し易くなるため、密着性の向上が望まれている。

【0003】ポリアミドイミド樹脂の密着性を向上させるため、有機シラン化合物等の添加等が検討されているが、樹脂組成物の保存安定性が悪くなり、使用範囲が限定されるという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題を解決し、低温硬化性および耐摩耗性、さらには密着性に優れた樹脂組成物を提供し、かつ塗料の保

存安定性に優れた低温硬化型高密着性耐熱塗料を提供することを課題とする。

【0005】

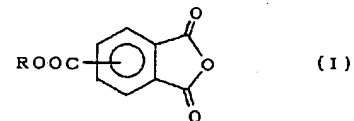
【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (a) 酸無水物基を有する 3 価以上のポリカルボン酸、(b) 2 価の脂肪族ジカルボン酸、(c) 芳香族ジイソシアネートまたは芳香族ジアミンならびに (d) ラクトムを、(a) と (b) の配合割合 ((a)/(b)) が当量比で 4/6~9/1 であり、(c) の配合割合が (a) と (b) のカルボキシル基および酸無水物基の総数に対するイソシアネート基およびアミノ基の総数の比が 8~16 であり、かつ (d) の配合割合が (a)、(b) および (c) の総重量に対して 0.1~20 重量%となるように反応させて得られる、酸価が 5~50 KOHmg/g のポリアミドイミド樹脂 100 重量部および (B) エポキシ樹脂 1~50 重量部を含有してなる樹脂組成物、前記エポキシ樹脂がエポキシ当量 180~700 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂である樹脂組成物、ならびに前記樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなる低温硬化型高密着性耐熱塗料に関する。

【0006】

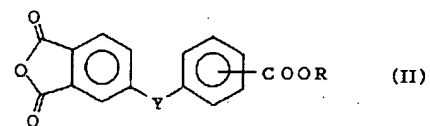
【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は (A) ポリアミドイミド樹脂 100 重量部および (B) エポキシ樹脂 1~50 重量部を必須成分として含有する。本発明に用いられるポリアミドイミド樹脂 (A) は、(a) 酸無水物基を有する 3 価以上のポリカルボン酸、(b) 2 価の脂肪族ジカルボン酸、(c) 芳香族ジイソシアネートまたは芳香族ジアミンおよび (d) ラクトムを、後述する配合割合で反応させて得られる。

【0007】酸無水物基を有する 3 価以上のポリカルボン酸 (a) としては、イソシアネート基またはアミノ基と反応する、酸無水物基を有する 3 価以上のポリカルボン酸またはその誘導体であれば特に制限はないが、例えば、一般式 (I) または (II)

【化 1】



(I)



(II)

(両式中、R は水素、アルキル基またはフェニル基を示し、Y は -CH₂-、-CO-、-SO₂-または -O- を示す) で示される化合物を使用することができる。このようなポリカルボン酸またはその誘導体としては、例えば、トリメリット酸無水物、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸-1, 2-無水物、3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸-3, 4-無水物などが挙げら

れ、これらのうち耐熱性、コスト面等の点から、トリメリット酸無水物が特に好ましい。

【0008】上記酸無水物基を有する3価以上のポリカルボン酸またはその誘導体の一部を、必要に応じてピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロー〔2, 2, 2〕-オクト-7-エン-2:3:5:6-テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物、脂肪族または芳香族二塩基酸などに置きかえてもよい。

【0009】2価の脂肪族ジカルボン酸(b)としては、例えば、一般式(III)

【化2】

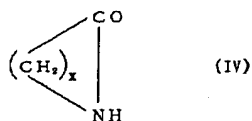


(式中、nは4~18を示す)で示される化合物を使用することができ、例えばアジピン酸(n=4)、ピメリン酸(n=5)、スベリン酸(n=6)、アゼライン酸(n=7)、セバシン酸(n=8)、エイコサン二酸(n=18)等が挙げられ、これらのうち耐熱性の点から、nが4~10の芳香族ジカルボン酸が好ましく、特にnが8のセバシン酸が好ましい。

【0010】芳香族ジイソシアネート(c)としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-〔2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン〕ジイソシアネートなどを単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。あらかじめ合成しておいたポリイソシアネートを用いてもよく、経日変化を避けるために適当なブロック剤で安定化したものを使用してもよい。耐熱性、コスト面等の点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。芳香族ジアミン(c)としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、m-キシレンジアミン、トルイレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパンなどが挙げられ、これらを単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうちコストの点から、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが特に好ましい。

【0011】ラクタム(d)としては、例えば一般式(IV)

【化3】



(式中のxは2~12の整数を示す)で表されるラクタムが挙げられ、これらのうちカプロラクタム(x=5)

が特に好ましい。

【0012】本発明において、(a)成分のポリカルボン酸と(b)成分のジカルボン酸の配合割合は、当量比((a)/(b))で4/6~9/1、好ましくは5/5~9/1、より好ましくは6/4~8/2の範囲とされる。この当量比が4/6未満では樹脂の溶解性および耐熱性が低下し、また9/1を超えると基材に対する密着性および硬化性が低下する。また、(c)成分の芳香族ジイソシアネートまたは芳香族ジアミンの配合割合は、(a)と(b)成分のカルボキシル基および酸無水物基の総数に対するイソシアネート基またはアミノ基の総数の比が8~16、好ましくは9~15、より好ましくは10~14とされる。この比が8未満または16を超えると、高分子量の樹脂が得られず、さらに硬化性も低下する。

【0013】また、(d)成分のラクタムの配合割合は、(a)、(b)および(c)成分の総重量に対して0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%、より好ましくは1~10重量%とされる。この配合割合が0.1重量%未満では硬化性および密着性が低下し、20重量%を超えると耐熱性が低下する。

【0014】ポリアミドイミド樹脂の製造法については特に制限はなく、例えば、特公昭44-19274号公報等示されているすでに公知の製造法によって製造され、さらに具体的には、一定割合の酸無水物基を有する3価以上のポリカルボン酸(a)、2価のジカルボン酸(b)、芳香族イソシアネートまたは芳香族ジアミン(c)およびラクタム(d)を有機極性溶媒中で反応させて得られる。反応は、80~150℃の温度範囲で有機極性溶媒の存在下、芳香族ジイソシアネートを用いる場合には遊離発生してくる炭酸ガスを反応系より除去しながら加熱縮合して行なわれる。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択される。

【0015】有機極性溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等を単独でまたは2種以上組み合わせ使用することができ、その使用量は、生成するポリアミドイミド樹脂の1.0~5.0倍(重量)が好ましい。ポリアミドイミド樹脂の合成終了後に、芳香族ジイソシアネートを用いた場合には、樹脂末端のイソシアネート基をさらにアルコール類、ラクタム類、オキシム類等のブロック剤でブロックすることもできる。

【0016】本発明において、ポリアミドイミド樹脂の酸価は、5~50KOHmg/g、好ましくは10~40KOHmg/gとされる。酸価が50KOHmg/g未満では低温硬化性が低下する傾向があり、また、50KOHmg/gを超えると塗膜にしたときに耐熱性が低下し、また塗料にしたときに保存

安定性が低下する傾向がある。

【0017】本発明に用いられるエポキシ樹脂 (B) としては、例えば、油化シェルエポキシ(株)製エピコート 815、825、827、828、834、1001、1002、1004、1007、1009等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート152、154、日本化薬(株)製EPPN-201、ダウケミカル社製DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製EOCN-102S、103S、104S等の α -クレゾールノボラックエポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製EPON1031S、チバガイギー社製アラルダイト0163、ナガセ化成工業(株)製デナコールEX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等の多官能性エポキシ樹脂、東都化成(株)製YH-434、三菱瓦斯化学(株)製TETRAD-X、TETRAD-C、日本化薬(株)製GAN、住友化学工業(株)製ELM-120等のアミン型エポキシ樹脂、チバガイギー社製アラルダイトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、ユニオン・カーバイド・コーポレーション製ERL4234、4290、4221、4206等の脂環式エポキシ樹脂などのエポキシ基含有化合物が挙げられる。

【0018】これらのうちエピコート815、825、827、828、834、1001、1002、1004、1007、1009等のビスフェノールA型エポキシ樹脂がより好ましく、エポキシ当量180~700のエピコート815、825、827、828、834、1001、1002に代表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。本発明におけるエポキシ樹脂の使用量は、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~30重量部、より好ましくは5~20重量部とされる。エポキシ樹脂の配合量が1重量部未満では硬化性が低下し、50重量部を超えると耐熱性や塗料の保存安定性が低下する。

【0019】以上、説明した本発明の樹脂組成物は、例えば耐熱塗料、エナメル線用ワニス、電気絶縁用含浸ワニス、注型ワニス、マイカ、ガラスクロス等の素材と組み合わせたシート用ワニス、MCL積層板用ワニス、摩擦材料用ワニス等として使用することができる。本発明の耐熱塗料は、例えば自動車部品、家電品、厨房器具等に使用される基材のコート剤で低温硬化が必要とされる用途等に使用することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0021】実施例1

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を備えた2リットルの四つ口フラスコにN-メチル-2-ピロリドン 961g、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

ト357.9g (1.43モル)、無水トリメリット酸 161.4g (0.84モル)、セバシン酸113.3g (0.56モル) および ϵ -カプロラクタム8.2g (0.07モル) を仕込み、130℃まで昇温する。約6時間反応させたところ、数平均分子量23,500

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンの検量線を使用して測定した)、酸価12 KOHmg/gのポリアミドイミド樹脂が得られた。この樹脂をN-メチル-2-ピロリドン80重量部およびキシレン20重量部の混合溶媒で希釈し、不揮発分30重量%のポリアミドイミド樹脂組成物を得た。

【0022】得られたポリアミドイミド樹脂組成物の樹脂分100重量部に対してエピコート828 (油化シェルエポキシ(株)商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量184~194) 10重量部を、N-メチル-2-ピロリドン80重量部およびキシレン20重量部の混合溶媒で希釈して不揮発分25重量%の本発明の樹脂組成物を得た。

【0023】実施例2

実施例1において、エピコート828、10重量部の代わりにエピコート1001 (油化シェルエポキシ(株)商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量450~500) 10重量部を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、不揮発分が25重量%の本発明の樹脂組成物を得た。

【0024】実施例3

実施例1において、エピコート828、10重量部の代わりにデナコールEX-321 (ナガセ化成工業(株)商品名、3官能エポキシ樹脂、エポキシ当量145) 10重量部を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、不揮発分が25重量%の本発明の樹脂組成物を得た。

【0025】実施例4

実施例1において、エピコート828、10重量部の代わりにYH-434 (東都化成(株)商品名、アミン型エポキシ樹脂、エポキシ当量121) 10重量部を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、不揮発分が25重量%の本発明の樹脂組成物を得た。

【0026】比較例1

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を備えた2リットルの四つ口フラスコにN-メチル-2-ピロリドン 703g、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート281.7g (1.13モル) および無水トリメリット酸213.1g (1.11モル) を仕込み、130℃まで昇温する。約6時間反応させたところ、数平均分子量23,000、酸価20 KOHmg/gのポリアミドイミド樹脂が得られた。この樹脂をN-メチル-2-ピロリドン80重量部およびキシレン20重量部の混合溶媒で希釈し、不揮発分25重量%のポリアミドイミド樹脂組成物を得た。

【0027】比較例2

比較例1で得られたポリアミドイミド樹脂組成物の樹脂分100重量部に対してエポコート828（油化シェルエポキシ(株)商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量184～194）10重量部をN-メチル-2-ピロリドン80重量部およびキシレン20重量部の混合溶媒で希釈して不揮発分25重量%の樹脂組成物を得た。

【0028】比較例3

比較例1で得られたポリアミドイミド樹脂組成物の樹脂分100重量部に対してYH-434（東都化成(株)商品名、アミン型エポキシ樹脂、エポキシ当量121）10重量部を比較例2と全く同様の操作を行ない、不揮発分が25重量%の樹脂組成物を得た。

【0029】比較例4

実施例1で得られた不揮発分30重量%のポリアミドイミド樹脂組成物を比較例4とした。

【0030】上記実施例1～4および比較例1～4で得られた樹脂組成物の特性を下記の方法で測定し、その結果を表1に示した。

【0031】(1) 硬化性：樹脂組成物を20×50mmのガラス板上に膜厚が20μmになるように塗布した後、180℃で60分加熱硬化した。これを40℃のN-メチル-2-ピロリドン中に2時間浸漬した際の抽出率を下記式により求めて評価した。

【数1】

$$\text{抽出率 (\%)} = \left[\frac{\text{浸漬後の乾燥塗膜の重量}}{\text{浸漬前の塗膜の重量}} \right] \times 100$$

*
表 1

	硬化性 (抽出率) (%)	保存安定性 (粘度上昇率) (%)	密着性	
			クロスカット残率 (%)	リング・オン・ディスク (分)
実施例1	0	0	100	750
実施例2	0	0	100	760
実施例3	0	2	100	500
実施例4	0	5	100	550
比較例1	100	0	0	10
比較例2	0	25	70	67
比較例3	0	45	45	65
比較例4	12	0	100	200

【0035】表1の結果から明らかなとおり、本発明になる樹脂組成物は、硬化性、保存安定性および密着性のいずれにおいても優れているが、比較例1のものは、硬化性および密着性に欠け、比較例2および3のものは、保存安定性および密着性に欠け、比較例4のものは、硬化性が不充分である。また実施例1～4のうち、リング・オン・ディスク試験結果が著しく優れるのは実施例

* (2) 保存安定性：40℃で1ヶ月放置後の粘度上昇率で評価した（B型粘度計にて測定）。

【0032】(3) 密着性

i) クロスカット試験：ポリアミドイミド樹脂組成物をJIS H4000に規定されたアルミ板A1050P（寸法：1mm×50mm×150mm）上に塗布した後、180℃で60分加熱硬化して膜厚が約20μmの塗膜を形成する。得られた塗装板を用いてJIS D0202に準じて試験した。すなわち、塗装板を1%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、片刃カミソリでアルミ板素地に達する1mmの基盤目100個（10個×10個）を作り、セロハンテープにより剥離試験を5回行ない、剥離していない基盤目の割合（クロスカット残率；%）を調べた。

【0033】ii) リング・オン・ディスク試験：オリエンテック（Orientec）社製摩擦摩耗試験機（EFM-111-F型）を使用してJIS-K7218に準じて行った（剥離するまでの時間で評価）。

硬化条件：180℃×60分

20 膜厚：20μm

基材：アルミニウム

測定条件

面圧：40kg/cm²

速度：1.0m/sec

雰囲気：オイル

温度：室温

【0034】

【表1】

1、2の樹脂組成物であった。

【0036】

【発明の効果】請求項1記載の樹脂組成物は、ポリアミドイミド樹脂のもつ優れた耐熱性等の諸特性を保持するとともに、低温硬化性および耐摩耗性が優れ、耐熱塗料等に好適である。請求項2記載の樹脂組成物は、請求項1記載の効果奏し、さらに密着性が優れる。請求項3

記載の耐熱塗料は、耐熱性、低温硬化性、耐摩耗性、密着性および保存安定性が優れ、低温硬化条件下で基材を

コートする塗料に好適である。